

**METHOD FOR PRODUCING FLUOROALKYL ALCOHOL**

**Patent number:** JP2002234860  
**Publication date:** 2002-08-23  
**Inventor:** ICHIHARA KAZUYOSHI; HOMOTO YUKIO  
**Applicant:** DAIKIN IND LTD  
**Classification:**  
- international: C07C29/50; C07C31/10; C07C67/055; C07C69/67;  
C07B61/00; C07C29/00; C07C31/00; C07C67/00;  
C07C69/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07C67/055;  
C07B61/00; C07C29/50; C07C31/10; C07C69/67  
- european:  
**Application number:** JP20010032683 20010208  
**Priority number(s):** JP20010032683 20010208

**Report a data error here**

**Abstract of JP2002234860**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for efficiently producing a fluoroalkyl alcohol.  
**SOLUTION:** This method for producing the compound represented by general formula (5):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{CHOH}$  [(n) and (m) are each 0 to 10] is characterized by subjecting a compound represented by general formula (3):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C}(\text{OH})\text{COOR}$  [R is a hydrocarbon group which may have halogen atom, oxygen atom, nitrogen atom or sulfur atom; (n) and (m) are each 0 to 10] or a compound represented by general formula (4):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C}(\text{OH})\text{COOM}$  [M is Li, K, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Cu, Al,  $\text{NH}_4$  or Ag; (n) and (m) are each 0 to 10] to a decarbonation reaction in the presence of a protonic solvent or an acid.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-234860

(P2002-234860A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 7 C 67/055		C 0 7 C 67/055	4 H 0 0 6
C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0 4 H 0 3 9
C 0 7 C 29/50		C 0 7 C 29/50	
31/10		31/10	
69/67		69/67	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-32683 (P2001-32683)

(22) 出願日 平成13年2月8日 (2001.2.8)

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72) 発明者 市原 一義

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 穂本 幸生

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外6名)

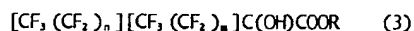
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロアルキルアルコールの製造方法

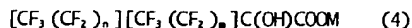
(57) 【要約】

【課題】 フルオロアルキルアルコールを効率的に製造する方法を提供する。

【解決手段】 一般式(3)：



(式中、Rはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子または硫黄原子を有してもよい炭化水素基を示し、n、mは0～10を示す。)で表される化合物または一般式(4)：



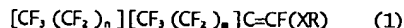
(式中、MはLi、K、Na、Mg、Ca、Sr、Ba、Pb、Cu、Al、NH<sub>4</sub>またはAgを示し、n、mは0～10を示す。)で表される化合物を、プロトン性溶媒または酸の存在下、脱炭酸反応させることを特徴とする一般式(5)：



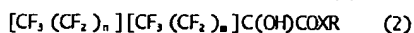
(式中、n、mは0～10を示す。)で表される化合物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)：



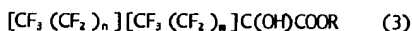
(式中、XはOまたはSを示し、Rはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子または硫黄原子を有してもよい炭化水素基を示し、n、mは0～10を示す。)で表される化合物をルテニウム化合物またはオスミウム化合物を用いて酸化反応させることを特徴とする一般式(2)：



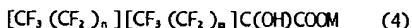
(式中、X、R、n、mは前記と同様である。)で表される化合物の製造方法。

【請求項2】 一般式(1)および(2)のXがOであり、n、mが0であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 一般式(3)：



(式中、Rはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子または硫黄原子を有してもよい炭化水素基を示し、n、mは0～10を示す。)で表される化合物または一般式(4)：



(式中、MはLi、K、Na、Mg、Ca、Sr、Ba、Pb、Cu、Al、NH<sub>4</sub>またはAgを示し、n、mは0～10を示す。)で表される化合物を、プロトン性溶媒または酸の存在下、脱炭酸反応させることを特徴とする一般式(5)：



(式中、n、mは0～10を示す。)で表される化合物の製造方法。

【請求項4】 一般式(3)、(4)および(5)のn、mが0であることを特徴とする請求項3に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フルオロアルキルアルコールの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】ヘキサフルオロプロピレンの製造時に副生する毒性の極めて強いオクタフルオロイソブテンをアルコール付加物とし、次いで脱フッ化水素して得られる(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CFOR(ヘプタフルオロイソブチルアルコール)から(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)COOR(ヒドロキシカルボン酸エステル)を得るには、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CFORをKMnO<sub>4</sub>やH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>で酸化して得ることができる。しかしながら、KMnO<sub>4</sub>法(Utebaev U. et al.; Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim., 2 (1974) 387)では副生するMnO<sub>2</sub>の処理の問題があり、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法(特開昭61-286348)では収率が低いなどの問題がある。また、オゾンを用いて酸化すると(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=Oが生成することが報告されているが(特許第2514368号)、その収率は23%と極めて低い。このように、産業廃棄物である(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CFORを(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)COORなどの有用物質に変換するために、酸化反応は有用であるが、上記した種々の問題がある。

【0003】一方、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)COOR(ヒドロキシカル

ボン酸エステル)や(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)COOM(ヒドロキシカルボン酸塩)を脱炭酸する方法は、Utebaev U. et al.; Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim., 2 (1974) 387に報告されているが、ここで得られるのはCF<sub>3</sub>(HCF<sub>2</sub>)C=O(ペンタフルオロアセトン)であり、吸入麻酔剤セボフルランの原料や特殊溶剤として用いられる有用物質である(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH(ヘキサフルオロイソプロパノール)を合成する方法は全く知られていない。

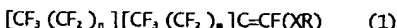
【0004】本発明の目的は、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CFORなどから(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOHなどのフルオロアルキルアルコールを効率的に製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CFORなどをルテニウム化合物またはオスミウム化合物を用いて酸化反応させることにより、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)COORなどが効率的に得られることを見出した。また、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)COOMなどをプロトン性溶媒の存在下で脱炭酸反応させることにより、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOHなどが効率的に得られることを見出した。

【0006】すなわち、本発明は、下記に示すとおりフルオロアルキルアルコールの製造方法を提供するものである。

項1. 一般式(1)：

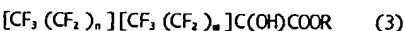


(式中、XはOまたはSを示し、Rはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子または硫黄原子を有してもよい炭化水素基を示し、n、mは0～10を示す。)で表される化合物をルテニウム化合物またはオスミウム化合物を用いて酸化反応させることを特徴とする一般式(2)：



(式中、X、R、n、mは前記と同様である。)で表される化合物の製造方法。項2. 一般式(1)および(2)のXがOであり、n、mが0であることを特徴とする項1に記載の方法。

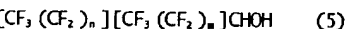
項3. 一般式(3)：



(式中、Rはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子または硫黄原子を有してもよい炭化水素基を示し、n、mは0～10を示す。)で表される化合物または一般式(4)：



(式中、MはLi、K、Na、Mg、Ca、Sr、Ba、Pb、Cu、Al、NH<sub>4</sub>またはAgを示し、n、mは0～10を示す。)で表される化合物を、プロトン性溶媒または酸の存在下、脱炭酸反応させることを特徴とする一般式(5)：



(式中、n、mは0～10を示す。)で表される化合物の製造方法。

項4. 一般式(3)、(4)および(5)のn、mが0であることを特徴とする項3に記載の方法。

【0007】

【発明の実施の形態】 1. ヒドロキシエステルまたはヒドロキシチオエステルの製造

本発明においては、一般式(1a):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C=CFOR}$  で表されるフルオロアルケニルエーテルまたは一般式(1b):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C=CFSR}$  で表されるフルオロアルケニルチオエーテルを、ルテニウム化合物またはオスミウム化合物を用いて酸化反応させることにより、一般式(2a):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C(OH)COOR}$  で表されるヒドロキシエステルまたは一般式(2b):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C(OH)COSR}$  で表されるヒドロキシチオエステルを製造する。

【0008】上記式において、Rはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子または硫黄原子を有してもよい炭化水素基を示す。炭化水素基としては、炭素数1~10のアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、ヘキシル基が好ましい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、クロロフェニル基が好ましい。アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基が好ましい。

【0009】上記式において、n、mは0~10を示し、0~5が好ましく、0がより好ましい。

【0010】また、フルオロアルケニルエーテルをルテニウム化合物またはオスミウム化合物を用いて酸化反応させることにより、ヒドロキシエステルを製造するのが好ましい。より好ましくは、 $(\text{CF}_3)_2\text{C=CFOR}$  で表されるフルオロアルケニルエーテルをルテニウム化合物またはオスミウム化合物を用いて酸化反応させることにより、 $(\text{CF}_3)_2\text{C(OH)COOR}$  で表されるヒドロキシエステルを製造する。

【0011】酸化反応に際しては、ルテニウム化合物またはオスミウム化合物を用いる。従来、ルテニウム化合物またはオスミウム化合物を用いたオレフィンの酸化では酸化的開裂が起こることが知られているが、本発明の反応系では開裂せずに、一般式(2a):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C(OH)COOR}$  で表されるヒドロキシエステルまたは一般式(2b):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C(OH)COSR}$  で表されるヒドロキシチオエステルが得られる。

【0012】ルテニウム化合物を用いた酸化においては、 $\text{RuO}_4$  とそれ以外のルテニウム化合物を用いた酸化が好ましい。すなわち、 $\text{RuO}_4$  を化学量論的に用いる酸化反応と、 $\text{RuO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{RuCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  などの前駆体を共酸化剤で  $\text{RuO}_4$  にして酸化反応に寄与させる触媒的酸化の、いずれの方法も可能である。

【0013】 $\text{RuO}_4$  を化学量論的に用いる酸化反応の場合には、一般式(1a):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C=CFOR}$  で表されるフルオロアルケニルエーテルまたは一般式(1b):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C=CFSR}$  で表されるフルオロアルケニルチオエーテルに対し、 $\text{RuO}_4$  を1~10倍モル用いるのが好ましい。前駆体を共酸化剤で  $\text{RuO}_4$  にして酸化

反応に寄与させる場合には、一般式(1a):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C=CFOR}$  で表されるフルオロアルケニルエーテルまたは一般式(1b):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C=CFSR}$  で表されるフルオロアルケニルチオエーテルに対し、前駆体を0.00001~0.1倍モル用いるのが好ましい。

【0014】共酸化剤としては、メタヨウ素酸ナトリウム、過ヨウ素酸、ハロゲン化合物( $\text{NaOCl}$ 、 $\text{NaBrO}_3$  など)、電気化学的手段、 $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ 、過酸化水素、過酢酸、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  などが挙げられる。ハロゲン化合物は、例えば、 $\text{NaOH}$  または  $\text{KOH}$  を含んだ反応物中に塩素ガスを吹き込むなどして、反応系中で調製してもよい。特に、 $\text{NaOCl}$  が好ましい。

【0015】反応により  $\text{HF}$  が副生するため、反応系内は酸性になる。共酸化剤などが酸に不安定な場合には、受酸剤を用いることができる。受酸剤としては、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カルシウム、炭酸水素カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩または炭酸水素塩、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物が挙げられる。受酸剤は、反応の終点で反応系内がアルカリ性から中性となるような量を用いるのが好ましい。

【0016】反応溶媒としては、 $\text{CCl}_4$ 、フルオロカーボン類、アセトニトリル、水などが挙げられる。しかしながら、反応溶媒は必ずしも用いなくても良い。

【0017】なお、 $\text{RuO}_4$  以外のルテニウム化合物を用いる酸化も可能である。例えば、 $\text{RuCl}_2/\text{bpy}/\text{NaIO}_4$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{PhIO}_3$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ - $\text{NMO}$  または  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - $\text{NMO}$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ - $t\text{-BuOOH}$ 、 $\text{RuO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ - $\text{PhCH=CHCOCH}_3$ 、 $(\text{Pr}_4\text{N})[\text{RuO}_4]$  および  $(\text{Pr}_4\text{N})[\text{RuO}_4]/\text{NMO}$ 、 $\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})^{3+}\text{AcO}^-/\text{e}^-$ 、 $\text{RuO}_2/\text{O}_2$  などを用いることができる。

【0018】反応温度は、0~100℃であり、10~50℃が好ましい。

【0019】反応時間は、0.5~24時間であり、1~10時間が好ましい。

【0020】オスミウム化合物を用いた酸化においては、 $\text{OsO}_4$  を化学量論的に用いる酸化反応と、共酸化剤を用いた触媒的酸化の、いずれの方法も可能である。

【0021】 $\text{OsO}_4$  を化学量論的に用いる酸化反応の場合には、一般式(1a):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C=CFOR}$  で表されるフルオロアルケニルエーテルまたは一般式(1b):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C=CFSR}$  で表されるフルオロアルケニルチオエーテルに対し、 $\text{OsO}_4$  を1~10倍モル用いるのが好ましい。

【0022】共酸化剤としては、ナトリウム、カリウム、バリウム、銀などの塩素酸塩、過酸化水素、過ヨウ素酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0023】反応溶媒としては、共酸化剤として塩素酸塩、過ヨウ素酸塩を用いる場合には、エーテル、ジオキ

サン、テトラヒドロフラン、メタノールなどと水との混合溶媒を用いるのが好ましい。共酸化剤として過酸化水素を用いる場合には、エーテル類や $\alpha$ -ブチルアルコール、アセトンなどを用いるのが好ましい。

【0024】 $\text{OsO}_4$ 以外のオスミウム化合物を用いる酸化も可能である。例えば、オスミウム酸カリウム( $\text{K}_2\text{OsO}_4$ )を用い、過酸化水素または塩素酸塩を共酸化剤として用いて酸化できる。

【0025】受酸剤については、ルテニウム化合物の場合と同様である。

【0026】反応温度は、 $-80^\circ\text{C}$ ~ $100^\circ\text{C}$ であり、 $-30^\circ\text{C}$ ~ $50^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0027】反応時間は、0.5~24時間であり、1~10時間が好ましい。

【0028】なお、酸化反応においては、ルテニウム化合物を用いる酸化反応の方がより好ましい。

【0029】本発明の目的物であるヒドロキシエステルまたはヒドロキシチオエステルは、公知の方法で分離、精製することができる。例えば、抽出、蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの方法を用い得る。

【0030】II. フルオロアルキルアルコールの製造  
本発明においては、一般式(3):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C}(\text{OH})\text{COOR}$ で表されるヒドロキシカルボン酸エステルまたは一般式(4):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C}(\text{OH})\text{COOM}$ で表されるヒドロキシカルボン酸塩を、プロトン性溶媒または酸の存在下で脱炭酸反応させることにより、一般式(5):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{CHOH}$ で表されるフルオロアルキルアルコールを製造する。

【0031】上記式において、Rはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子または硫黄原子を有してもよい炭化水素基を示す。炭化水素基としては、炭素数1~10のアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 $\alpha$ -ブチル基、ヘキシル基が好ましい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、クロロフェニル基が好ましい。アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基が好ましい。

【0032】上記式において、MはLi、K、Na、Mg、Ca、Sr、Ba、Pb、Cu、Al、 $\text{NH}_4$ またはAgを示す。Mとしては、Li、K、Naが好ましく、Kがより好ましい。

【0033】上記式において、n、mは0~10を示し、0~5が好ましく、0がより好ましい。

【0034】より好ましくは、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOR}$ で表されるヒドロキシカルボン酸エステルまたは $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOM}$ で表されるヒドロキシカルボン酸塩を、プロトン性溶媒または酸の存在下で脱炭酸反応させることにより、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ を製造する。

【0035】プロトン性溶媒としては、プロトン供与性溶媒が挙げられ、水、フェノール、エチレングリコール、塩酸水溶液、硫酸水溶液などが例示される。

【0036】酸としては、 $p$ -トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸などが挙げられる。これらの酸をニトロベンゼンなどの非プロトン性溶媒に溶解させて使用することができる。

【0037】反応温度は、 $100\sim 300^\circ\text{C}$ であり、 $110\sim 200^\circ\text{C}$ が好ましい。加圧下に反応させても良い。

【0038】反応時間は、0.5~24時間であり、1~10時間が好ましい。

【0039】なお、一般式(3):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C}(\text{OH})\text{COOR}$ で表されるヒドロキシカルボン酸エステルを出発原料とする場合には、これをアルカリ金属の水酸化物などと反応させて一般式(4):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C}(\text{OH})\text{COOM}$ で表されるヒドロキシカルボン酸塩とし、これを脱炭酸反応させても良い。これらの反応は、ワンポットで行っても良い。

【0040】本発明の目的物であるフルオロアルキルアルコールは、公知の方法で分離、精製することができる。例えば、抽出、蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの方法を用い得る。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、一般式(1):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C}=\text{CF}(\text{XR})$ で表されるフルオロアルケニルエーテルまたはフルオロアルケニルチオエーテルから、一般式(2):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C}(\text{OH})\text{COXR}$ で表されるヒドロキシエステルまたはヒドロキシチオエステルを、高収率で得ることができる。

【0042】また、本発明によれば、一般式(3):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C}(\text{OH})\text{COOR}$ で表されるヒドロキシカルボン酸エステルまたは一般式(4):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{C}(\text{OH})\text{COOM}$ で表されるヒドロキシカルボン酸塩から、一般式(5):  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n][\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m]\text{CHOH}$ で表されるフルオロアルキルアルコールを、高収率で得ることができる。

【0043】従って、産業廃棄物から有用物質を効率的に得ることができる。

【0044】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明する。

【0045】実施例1

滴下ロート、冷却管、温度計および攪拌子を有する1000 ml三つ口丸底フラスコ中に、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCH}_3$ を53.0g (0.25mol)、 $\text{RuO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を0.03g (0.25mmol)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ を17.3g (0.13mol) および水を40.0g仕込み、室温下で、攪拌しながら、1.7mol/L次亜塩素酸ナトリウムを滴下して、 $\text{RuO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ から $\text{RuO}_4$ を発生させながら反応させた。6時間反応させた時点で、1.7mol/L次亜塩素酸ナトリウムの仕込み量は147g (0.25mol) となった。 $\text{RuO}_4$ が $\text{RuO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に戻った時点で、反応混合物から $\text{RuO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を濾別し、得られた濾液は分液ロートで分液された。得られた有機層をガスクロマトグラフィーで分析したところ、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCH}_3$ 転化率99.8%で、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOCH}_3$ が選

収率90.5%で得られた。

【0046】実施例2

冷却管、温度計および攪拌子を有する200ml三つ口フラスコに、 $(CF_3)_2C(OH)COOCH_3$ を27.1g (0.12mol) および水を60.0g仕込み、60°Cで攪拌しながら、 $KOH$ 6.38g (0.11mol)を含む水溶液60.0gを1.5時間かけて滴下した。滴下終了後、75°Cで4時間反応させた。得られた反応溶液をエバポレーションし、白色固体である $(CF_3)_2C(OH)COOK$ を27.2g、単離収率90.8%で得た。

\*【0047】実施例3

攪拌翼、温度計差込管、圧力計および安全弁を有する200mlのSUS-316製オートクレーブに、 $(CF_3)_2C(OH)COOK$ を6.36g (25.4mmol) および水を25.2g仕込み、120°Cで5時間反応させたところ、反応圧力は0.9MPa (ゲージ)まで上昇した。放冷後、残圧を放出し、トリフルオロメタノールを用いた $^19F$ -NMR内部標準法で分析したところ、 $(CF_3)_2C(OH)COOK$ 転化率92%で、 $(CF_3)_2CHOH$ が選択率69%で得られた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC41 AC47 AC48 BA23  
BA30 BB31 BB40 BE12 BE36  
BM10 BM71 BN10 FE11 FE71  
FE74  
4H039 CA60 CA66 CC40